

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-370093

(43)Date of publication of application : 24.12.2002

(51)Int.Cl.

C02F 1/58

B01D 9/02

C02F 1/52

(21)Application number : 2002-017413

(71)Applicant : SHIMONOSEKI MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 25.01.2002

(72)Inventor : NODA SEIJI

HATSUJI HISAKAZU

YOSHINO TADASHI

TAKAHASHI YUKIO

OKADA KATSUYOSHI

HATSUDA NOBORU

(30)Priority

Priority number : 2001018818

Priority date : 26.01.2001

Priority country : JP

2001101434

30.03.2001

JP

2001114085

12.04.2001

JP

(54) HIGH-DEGREE TREATMENT METHOD FOR FLUORINE COMPOUND- CONTAINING LIQUID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-degree treatment method capable of easily treating a fluorine compound in a liquid containing the fluorine compound in a dissolved or suspended state without being sedimented to reduce the content thereof to an environmental standard value or less.

SOLUTION: A calcium compound is added to the fluorine compound- containing liquid wherein the fluorine compound is dissolved or suspended without being sedimented to raise the pH thereof and a phosphoric acid and/or a phosphoric acid compound is further added to the liquid to lower the pH thereof to easily treat the fluorine compound in the liquid so as to reduce the content to at least the environmental standard value of 0.8 ppm or less.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3504248

[Date of registration]

19.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-370093  
(P2002-370093A)

(43) 公開日 平成14年12月24日 (2002. 12. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 2 F 1/58	Z A B	C 0 2 F 1/58	Z A B M 4 D 0 1 5
B 0 1 D 9/02	6 0 4	B 0 1 D 9/02	6 0 4 4 D 0 3 8
	6 0 8		6 0 8 A
C 0 2 F 1/52		C 0 2 F 1/52	J

審査請求 有 請求項の数18 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-17413(P2002-17413)  
(22) 出願日 平成14年1月25日 (2002. 1. 25)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-18818(P2001-18818)  
(32) 優先日 平成13年1月26日 (2001. 1. 26)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-101434(P2001-101434)  
(32) 優先日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-114085(P2001-114085)  
(32) 優先日 平成13年4月12日 (2001. 4. 12)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 301012162  
下関三井化学株式会社  
山口県下関市彦島迫町7丁目1番1号  
(72) 発明者 野田 誠司  
山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 下  
関三井化学株式会社内  
(72) 発明者 初治 尚和  
山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 下  
関三井化学株式会社内  
(74) 代理人 100085947  
弁理士 小池 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化合物含有液体の高度処理方法

(57) 【要約】

【課題】 溶解または懸濁して沈殿しないフッ素化合物を含有する液中のフッ素化合物を環境基準値以下まで容易に処理できる高度処理方法を提供する。

【解決手段】 フッ素化合物が溶解しているかまたは沈降しないで懸濁しているフッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加してpHを上げるとともに更にリン酸類及び／又はリン酸化合物を添加してpHを下げることにより、当該液体中のフッ素化合物を少なくとも環境基準値である0.8ppm以下まで容易に処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素化合物が溶解しているかまたは沈降しないで懸濁しているフッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加することにより、当該液体中に溶解または懸濁しているフッ素化合物を減少させるフッ素化合物含有液体の処理方法において、さらに当該液体にリン酸類及び／又はリン酸化合物を添加する工程を含むことを特徴とするフッ素化合物含有液体の高度処理方法。

【請求項 2】 前記リン酸類及び／又はリン酸化合物の添加により、フッ素化合物含有液体の pH を低下させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記フッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加した後、リン酸類及び／又はリン酸化合物の添加を行う請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記フッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加して得られる溶液がアルカリ性である請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 前記フッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加して得られる溶液が中性、又は、酸性であるときは、アルカリ性化合物を添加した後、リン酸類及び／又はリン酸化合物の添加を行う請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 前記フッ素化合物含有液体に、カルシウム化合物を添加して得られる液体の pH、又は、カルシウム化合物とアルカリ性化合物を添加して調整した液体の pH が 8 以上であり、かつ、リン酸類及び／又はリン酸化合物を添加して下げた液体の pH が 6 以上である請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】 前記フッ素化合物含有液体がリン酸類及び／又はリン酸化合物を含むものである場合に、リン酸類及び／又はリン酸化合物を添加して下げた液体の pH を 7 以上とすることにより、当該液中のフッ素濃度と共にリン濃度を下げる請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 前記フッ素化合物含有液体にカルシウムとリンを含有する化合物の固体粒子を添加する請求項 1～7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】 前記カルシウムとリンを含有する化合物がアパタイト構造を有する化合物である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】 処理後の液中の沈殿生成物を含む不溶物を、固液分離する工程をさらに含む請求項 1～9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】 請求項 10 に記載の方法で固液分離された沈殿生成物を含む不溶物を、前記カルシウムとリンを含有する化合物の固体粒子として使用する請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【請求項 12】 フッ素化合物が溶解しているかまたは沈降しないで懸濁しているフッ素化合物含有液体中の当該フッ素化合物を減少させるフッ素化合物含有液体の処理方法において、

当該フッ素化合物含有液体にリン酸類及び／又はリン酸化合物を添加する工程、

及び当該リン酸類及び／又はリン酸化合物が添加された前記液体をリン酸カルシウム粒子と接触させる工程を含むことを特徴とするフッ素化合物含有液体の高度処理方法。

【請求項 13】 前記リン酸カルシウム粒子を充填した充填塔に、リン酸類及び／又はリン酸化合物が添加されたフッ素化合物含有液体を通液・接触せしめる請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】 前記リン酸カルシウム粒子を、容器中に収容したリン酸類及び／又はリン酸化合物が添加されたフッ素化合物含有液体に、添加して接触せしめる請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】 前記リン酸カルシウムがアパタイト構造を有するリン酸カルシウムである請求項 12～14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】 前記アパタイト構造を有するリン酸カルシウムがハイドロキシアパタイトである請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】 前記フッ素化合物含有液体が、電子、電気産業から発生する排水、発電所から発生する排水、金属表面処理業から発生する排水、リン化合物製造業から発生する排水、フッ素化合物製造業から発生する排水、環境事業から発生する排水、土木建設業から発生する排水、鉱業から発生する排水、医療業から発生する排水、及び農林水産業から発生する排水から成る群より選択される少なくとも一つである請求項 1～16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】 請求項 1～17 のいずれかに記載のフッ素化合物含有液体の高度処理方法に使用することを特徴とするリン酸類。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素化合物含有液体の処理方法に関する。更に詳しくは、半導体、電子、電気産業やその原料提供産業、発電所の排水、リサイクル産業、廃棄物処理産業を代表とする環境事業から発生する排水、リン系及びフッ素系化合物等の製造業の排水のごとき、広範囲な産業分野におけるフッ素化合物含有液体中のフッ素濃度を、従来にない低濃度まで高度に除去しうる処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】（フッ素の環境基準）フッ素は、現在、半導体、エレクトロニクス、セラミックス、樹脂、塗料、繊維等の製造工業等の種々の産業分野で欠かすことの出来ない有用な化学物質として大量に使用されている。また、リン酸肥料の製造工程、アルミニウムの電解精錬工程等からの排水等に含有されて排出される場合も多い。一方、フッ素は、人体に対しては大量に摂取した

場合、又は化合物の形態によっては微量でも、骨格フッ素中毒、斑状歯、中枢神経障害等の障害を生ずるとされている有害な物質でもあり、環境の保全上、これらの産業に従事する事業者（企業）は、フッ素の排出には、細心の注意と大きな責任を負うことは当然である。

【0003】かかる観点から、国民の健康で文化的な生活の確保に寄与するため、環境の保全について基本理念を定めている環境憲法ともいべき「環境基本法」（平成5年法律第91号、以下単に「基本法」と称する。）は、当然のことながら、フッ素についても環境基準を規定している。

【0004】当該環境基準は、大気、水質、土壌等の環境上の条件について、統一的に、人の健康を保護し生活環境を保全するために維持することが望ましいとして決定された重要な数値であるが、フッ素の環境基準は、 $0.8 \text{ (mg/L)}$  ( $0.8 \text{ ppm}$ ) と規定されている（平成11年環境庁告示第14号）。また、これを受けて、当該基本法の個別法とも云うべき水質汚濁防止法（昭和45年法律第138号）は、国民の健康保護の観点から、フッ素を有害化学物質として、水質についての汚濁を規制すべく、その排水基準を、従来の $15 \text{ (mg/L)}$  から $8 \text{ (mg/L)}$  に規制を強化した（平成13年6月水質汚濁防止法施行令改正による。）。

【0005】なお、各都道府県（自治体）は、その実状に応じて、条例で、より厳しい基準（上乗せ排水基準）を設けることができるが（水質汚濁防止法3条3項）、住民の環境意識の高まりとともに、当然、排水基準の値は、どの自治体においてもより低減した値が規定されると予想される。

【0006】いずれにせよ、ハイテク産業の分野等でも必須の材料として使用されるフッ素の使用総量は、今後ますます増加することが予想され、従って、その環境への負荷が増大することは避け得ない。かくして、当然のことながら、排水基準による規制値も今後、より厳しくならざるを得ないと考えられ、基本的には、排水中のフッ素の濃度そのものを、これを希釈することなしに、直接環境基準である $0.8 \text{ (mg/L)}$  以下にしうる技術が望ましい。

【0007】なお、念のため、付言すれば、上記基本法とは、単なる公害防止を規定する法律ではなく、その法目的として、環境への負荷の少ない持続的発展が可能な社会の構築を目指し、国際的協調による地球環境保全の推進、さらに生態系の多様性の確保により、最終的には人と自然の豊かな触れ合いが保たれることを企図するもの（同法1条～5条、14条）であることを指摘しておきたい。

【0008】（従来のフッ素除去技術）さて従来、排水等の液中に溶解または沈降しないで懸濁しているフッ素化合物を除去するため、最も一般的に用いられている方法は、カルシウム化合物による凝集沈殿法である。これ

は、フッ素化合物を溶解している液体に、水酸化カルシウムや塩化カルシウム等のカルシウム化合物を添加してpHを上昇させ、主に難溶性のフッ化カルシウム生成させ、液中より沈殿除去するものである。また、沈殿分離効率を上げるために高分子凝集剤等を添加することも行われる。

【0009】しかしながら、この方法では、フッ化カルシウムの溶解度が $18^\circ\text{C}$ において $8 \text{ (mg/L)}$  程度であるため、原理的にビーカースケールの実験でも $8 \text{ (mg/L)}$  程度までの除去が限度である。また、実際の排水におけるプラントスケールの処理においては、排水に炭酸イオン、シリカ、硫酸イオン等のイオンが共存することが多いため、さらに除去効率が低下し、せいぜい $15 \text{ (mg/L)}$  程度への処理が限度となっているのが実状である。従って、カルシウム化合物添加による凝集沈殿法は、ある程度の希釈の要素が加わらなければ、今後より厳しくなると予想される規制に対応することは、極めて困難であると考えられる。

【0010】なお、現状の技術で規制厳化に対応可能と考えられるものは、希土類の水酸化物を樹脂等に担持させた吸着材による吸着除去法がある。この吸着メカニズムは、酸サイドによる希土類の水酸基と、液中のフッ素の交換反応を利用したものであり、フッ素化合物の除去能力は、一応、環境基準である $0.8 \text{ (mg/L)}$  以下にできるとされている。

【0011】しかしながら、この希土類の水酸化物による吸着方法では、リンイオンが阻害物質となるため、リンを含む排水を処理する場合には、必ず前もってリンを除去しておく必要があるという問題がある。また、吸着前の液中のフッ素濃度を予め $30 \text{ (mg/L)}$  以下にする前処理が必須であること、吸着は酸サイドで行われるため、処理液体のpHを3以下に調整する必要があり、従って、処理後の排水は再度アルカリ性化合物で中和する必要が生じる等の煩わしい処理も必要である（特開平10-113672号）。

【0012】さらにまた、これは吸着材を使用する方法であるため、当該吸着材が飽和吸着量（破過点）に達するとアルカリサイドで再生する工程が必須であり、連続的に排水を処理するためには、設備的に、吸着材を充填した吸着塔を2塔以上併設し、一定サイクルで、吸着塔の吸着、再生を切り替える操作が必要となる等、煩雑すぎる方法であり、簡便に実施しうることがなにより要求される排水処理プラントとしては、到底実用に供される方法ではない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、容易・簡便に実施可能なフッ素の除去方法でありながら、従来になく低濃度まで、すなわち、排水中のフッ素の濃度そのものを、これを希釈することなく、直接環境基準である $0.8 \text{ (mg/L)}$  ( $0.8 \text{ ppm}$ ) 以下にしうる

方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明に従えば、以下の発明が提供される。

【0015】(1) フッ素化合物が溶解しているかまたは沈降しないで懸濁しているフッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加することにより、当該液体中に溶解または懸濁しているフッ素化合物を減少させるフッ素化合物含有液体の処理方法において、さらに当該液体にリン酸類及び／又はリン酸化合物を添加する工程を含むことを特徴とするフッ素化合物含有液体の高度処理方法。

【0016】(2) 前記リン酸類及び／又はリン酸化合物の添加により、フッ素化合物含有液体のpHを低下させる(1)に記載の方法。

【0017】(3) 前記フッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加した後、リン酸類及び／又はリン酸化合物の添加を行う(1)又は(2)に記載の方法。

【0018】(4) 前記フッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加して得られる溶液がアルカリ性である(1)～(3)のいずれかに記載の方法。

【0019】(5) 前記フッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加して得られる溶液が中性、又は、酸性であるときは、アルカリ性化合物を添加した後、リン酸類及び／又はリン酸化合物の添加を行う(1)～(3)のいずれかに記載の方法。

【0020】(6) 前記フッ素化合物含有液体に、カルシウム化合物を添加して得られる液体のpH、又は、カルシウム化合物とアルカリ性化合物を添加して調整した液体のpHが8以上であり、かつ、リン酸類及び／又はリン酸化合物を添加して下げた液体のpHが6以上である(1)～(5)のいずれかに記載の方法。

【0021】(7) 前記フッ素化合物含有液体がリン酸類及び／又はリン酸化合物を含むものである場合に、リン酸類及び／又はリン酸化合物を添加して下げた液体のpHを7以上とすることにより、当該液中のフッ素濃度と共にリン濃度を下げる(6)に記載の方法。

【0022】(8) 前記フッ素化合物含有液体にカルシウムとリンを含有する化合物の固体粒子を添加する(1)～(7)のいずれかに記載の方法。

【0023】(9) 前記カルシウムとリンを含有する化合物がアパタイト構造を有する化合物である(8)に記載の方法。

【0024】(10) 処理後の液中の沈殿生成物を含む不溶物を、固液分離する工程をさらに含む(1)～(9)のいずれかに記載の方法。

【0025】(11) 前記(10)に記載の方法で固液分離された沈殿生成物を含む不溶物を、前記カルシウムとリンを含有する化合物の固体粒子として使用する(8)又は(9)に記載の方法。

【0026】(12) フッ素化合物が溶解しているかまたは沈降しないで懸濁しているフッ素化合物含有液体中の当該フッ素化合物を減少させるフッ素化合物含有液体の処理方法において、

【0027】当該フッ素化合物含有液体にリン酸類及び／又はリン酸化合物を添加する工程、及び当該リン酸類及び／又はリン酸化合物が添加された前記液体をリン酸カルシウム粒子と接触させる工程を含むことを特徴とするフッ素化合物含有液体の高度処理方法。

【0028】(13) 前記リン酸カルシウム粒子を充填した充填塔に、リン酸類及び／又はリン酸化合物が添加されたフッ素化合物含有液体を通液・接触せしめる(12)に記載の方法。

【0029】(14) 前記リン酸カルシウム粒子を、容器中に収容したリン酸類及び／又はリン酸化合物が添加されたフッ素化合物含有液体に、添加して接触せしめる(12)に記載の方法。

【0030】(15) 前記リン酸カルシウムがアパタイト構造を有するリン酸カルシウムである(12)～(14)のいずれかに記載の方法。

【0031】(16) 前記アパタイト構造を有するリン酸カルシウムがハイドロキシアパタイトである(15)に記載の方法。

【0032】(17) 前記フッ素化合物含有液体が、電子、電気産業から発生する排水、発電所から発生する排水、金属表面処理業から発生する排水、リン化合物製造業から発生する排水、フッ素化合物製造業から発生する排水、環境事業から発生する排水、土木建設業から発生する排水、鉱業から発生する排水、医療業から発生する排水、及び農林水産業から発生する排水から成る群より選択される少なくとも一つである(1)～(16)のいずれかに記載の方法。

【0033】(18) 前記(1)～(17)のいずれかに記載のフッ素化合物含有液体の高度処理方法に使用することを特徴とするリン酸類。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0035】本発明は、基本的に、フッ素化合物が溶解しているかまたは沈降しないで懸濁しているフッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加することにより、当該液体中に溶解または懸濁しているフッ素化合物を減少させるフッ素化合物含有液体の処理方法である。

【0036】(フッ素化合物含有液体)本発明で対象とする、フッ素化合物が溶解または懸濁しているフッ素化合物含有液体(以下、単に「処理液体」又は「処理液」と称することがある。)とは、特に限定するものではなく、例えば、半導体、電子、電気産業やその原料提供産業、発電所の排水をはじめ、リサイクル産業、ごみ焼却等廃棄物処理産業を代表とする環境事業から発生する排水、アルミニウム電解精錬工業、リン酸肥料の製造業、

リン系及びフッ素系化合物等の製造業の排水、ならびに土木建設、鉱業、金属処理業の排水、医療や農業、上下水処理設備、河川、地下水を問わず、ありとあらゆるフッ素化合物を溶解した液体等が例示される。

【0037】すなわち、具体的には、電子、電気産業では、半導体への不純物混入防止のため、フッ素系のガスが使用されており、使用後の排水にフッ素化合物が混入することになる。発電所では、石油、石炭等の原料中に含有されるフッ素化合物が燃焼時に排出され、その回収物としてフッ素化合物が排水中に混入することになる。また、金属表面処理業では、金属表面を種々の薬剤で処理するが、その薬剤中にフッ素化合物が含まれており、使用後の排水中にフッ素化合物が含有されることになる。さらにリン化合物製造業では、出発物質がリン鉱石であり、通常、リン鉱石中には数パーセント程度のフッ素が含有されていることから、当然排水中にフッ素化合物が含有される可能性がある。

【0038】一方、環境事業においては、各種液体を処理するが、当然、フッ素化合物を含有する排水の処理を行う場合がある。土木建設業では、石膏ボード等の建設廃棄物から溶出してくるフッ素化合物が問題視されており、これらのフッ素化合物を不溶化する必要がある。さらに、鉱業においては、鉱石の採掘、選鉱、分解等の処理を行うが、鉱石自体にフッ素化合物が含有されている場合があり、処理工程中にフッ素化合物が発生し排水中に含有される。また、医療業、農林水産業では、医薬品、農薬、肥料、飼料等に含有されるフッ素化合物が、排水や農業用水として排出される可能性があるのである。

【0039】本発明における処理液体中に溶解または懸濁しているフッ素化合物の濃度は、液中のフッ素として、0.5ppm～40%（フッ素質量／容積：以下同様）であることが好ましく、さらに好ましくは1ppm～15%程度である。

【0040】本発明は、基本的には、処理液体中のフッ素濃度を0.8ppm以下に処理しうるものであるが、例えば、処理液体中のフッ素が15%以下であれば、一回の処理で、フッ素濃度0.5ppm程度まで減少可能であり、また、同様に5%以下であれば、0.1ppm程度まで減少させることが可能である。なお、さらに高濃度のフッ素濃度の処理液体の場合は、必要により複数回本発明の処理を行うことも可能である。

【0041】また、まず、カルシウム化合物を添加してフッ素化合物をフッ化カルシウムとして処理する従来の方法を適用し、8ppm程度までフッ素化合物濃度を減少させ、これをさらに0.8ppm以下に減少させる高度処理工程に対し、本発明の方法を適用してもよい。

【0042】なお、本発明の処理の対象とするフッ素化合物は、有機性のフッ素化合物でも無機性のフッ素化合物でもよいが、より好ましくは無機性のフッ素化合物で

ある。

【0043】（カルシウム化合物）本発明においてフッ素化合物含有液体に添加されるカルシウム化合物としては、基本的に、少なくともその一部が当該液体に溶解し、液中でフッ素と結合してその難溶性のカルシウム化合物を生成しうるものであり、好ましくは当該液体のpHをアルカリ性にするのであつて、限定するものではなく、例えば、消石灰、生石灰、炭酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、過酸化カルシウム、次亜リン酸カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、さらにはリン酸カルシウム等が挙げられる。これらは、天然に産するものでもよいし、各種製造業で主産物、または、副産物として製造されるものでもよい。なお、リン酸カルシウムとしては、トリカルシウムフォスフェート、ダイカルシウムフォスフェート、モノカルシウムフォスフェート、オクタカルシウムフォスフェート、テトラカルシウムフォスフェート等の一般的なリン酸カルシウムだけにとどまらず、ハイドロキシアパタイトに代表されるカルシウムを含むアパタイト類をも含む。さらに天然に産するカルシウムを含むリン酸化合物であるリン鉱石も使用できる。

【0044】以上のうち、特に好ましいカルシウム化合物は、消石灰及び炭酸カルシウムである。消石灰は、重金属が液に含まれる場合に重金属も除去できるので好ましく、炭酸カルシウムは、処理によって生成するスラッジが少ないため好ましい。また、例えば、本発明を実施するための処理装置や配管等の材質が十分な耐腐食性を有するような設備等の場合は、溶解度の高い塩化カルシウムも好ましく使用される。

【0045】これらのカルシウム化合物の添加量は、処理液体中のフッ素化合物濃度、当該カルシウム化合物の種類、その溶解度等によって適宜選択されるが、通常、当該処理液体に対して0.001～10質量%、好ましくは0.05～3質量%程度である。

【0046】（リン酸類等）本発明は、フッ素化合物含有液体に、上記のようなカルシウム化合物を添加して処理する方法において、さらに当該液体に、リン酸類及び／又はリン酸化合物を添加する工程を含むことを特徴とする。

【0047】本発明の最も大きい技術的特徴は、このように、処理すべきフッ素化合物含有液体に、カルシウム化合物と共に、わざわざリン酸類及び／又はリン酸化合物（以下、単に「リン酸類等」と称することがある。）を添加・導入する点にある。

【0048】従来、排水中に、フッ素と共に始めからリン酸が共存する例はときどき見られるところであり、その場合のフッ素処理に関しては、いくつかの方法が提案されている。

【0049】例えば、（i）当該排水のpHを4～5と

10

20

30

40

50

して消石灰等のカルシウム化合物を添加してフッ素の大部分をフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) として除去し、

(i i) さらに pH を上げてカルシウム化合物を添加し、残りのフッ素を溶解度の低いフルオロアパタイト [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ] 主体の沈殿物として除去するとする、所謂二段階法が提案されている (環境管理, Vol. 35, No. 9, p. 25 (1999))。

【0050】しかしながら、本発明者らの検討によると、この方法によっては、処理後の液中の残存フッ素濃度はせいぜい数 ppm 程度にとどまることが見出された。これはおそらく、かかる処理を行った場合、当該第二段において、単に pH を上げてカルシウム化合物を添加すると、実際には、結晶構造上等の点でより生成されやすいと推定されるリン酸カルシウム (トリカルシウムフォスフェート) [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] 等が最初に沈殿するため、排水中のリン酸の大部分は、添加したカルシウム化合物によりリン酸カルシウムとして消費されてしまうためではないかと推定される。従って、実質的には、残存フッ素をフルオロアパタイトとして沈殿させることは出来ないと考えられる。

【0051】このように、上記のような所謂二段階法においては、実質的には、フッ化カルシウムとリン酸カルシウムが沈殿することは、フッ素とリン酸を少なくとも含有する排水にこれと同様な操作を行う方法 (特公昭62-1797号) において、明確に、(i) まずカルシウム化合物と硫酸を添加して pH 2~3 の条件下においてフッ素をフッ化カルシウムとして除去し、(i i) ついで消石灰を添加することにより pH 9 以上の条件でリン酸をリン酸カルシウムとして除去すると記載されていることから、明らかであろう。

【0052】また、本出願の優先権の主張の基礎である先の3件の出願後に公開された特開2001-212575号には、排水中のフッ素イオンを除去する方法において、当該排水中に、カルシウムイオン及びリン酸イオンの存在下に、アルカリ性物質を添加し、pH 10~13 に調整して当該フッ素イオンを難溶性物質として沈殿させることが記載されている。

【0053】しかしながら、この場合も、実際は、まずカルシウムイオンとリン酸イオンが反応してリン酸カルシウムが沈殿するので、リン酸イオンの大部分はここで消費されてしまう。従って残存するフッ素イオンは、フッ化カルシウムとして沈殿することになると考えられるので、その溶解度からして、フッ素濃度は必然的に、せいぜい 8 ppm 程度にとどまらざるを得ないのである。

【0054】本発明者は、上記のごとく、排水中にフッ素化合物と共にリン酸類等が共存している場合において、不用意にカルシウム化合物を添加したり、pH を調整した場合は、優先的にリン酸カルシウムが生成してリン酸が消費され、従ってまた、フッ素は大部分、比較的溶解度の高いフッ化カルシウムとして沈殿することにな

るため、フッ素濃度を 0.8 ppm 以下にすることは困難であることを見出した。

【0055】さらに本発明者らは、従来の技術常識に反し、フッ素化合物含有排水中に、カルシウム化合物を加えると共に、あらたに系外からリン酸類等を積極的に添加・導入し、さらに好ましくは、当該リン酸類等の添加により排水の pH を低下せしめた場合は、意外なことに、残存フッ素濃度は、容易に 0.8 ppm 以下、さらには、0.1 ppm 程度にまで減少せしめうることを知見したものである。

【0056】すなわち、本発明は、フッ素化合物含有液体に、カルシウム化合物を添加してフッ素化合物を減少させる処理方法において、さらに当該液体に、リン酸類及び/又はリン酸化合物 (すでに述べたように、単に「リン酸類等」と称することがある。) を添加する工程を含むことを特徴とするものである。

【0057】本発明において、使用するリン酸類等としては、リン酸自体でもよいし、リン酸とアルカリ性化合物の中和反応により生成したリン酸塩でもよく、基本的に、液中でフッ素化合物及びカルシウム化合物と結合してその難溶性化合物を形成することができ、また好ましくは、当該リン酸類等を添加することにより、処理すべきフッ素化合物含有液体の pH を低下させることができるものであれば、特に限定するものではない。

【0058】例えば、正リン酸 (オルトリン酸)、次亜リン酸、亜リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、トリメタリン酸、ウルトラリン酸、テトラメタリン酸、イソテトラポリリン酸、テトラポリリン酸、ヘキサメタリン酸、および更なる縮合リン酸等のリン酸類; 並びに、

【0059】リン酸アンモニウム (リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム)、リン酸ナトリウム (リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム)、リン酸カリウム (リン酸一カリウム、リン酸二カリウム、リン酸三カリウム)、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、酸性ピロリン酸ナトリウム、酸性ピロリン酸カリウム、酸性メタリン酸ナトリウム、酸性メタリン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、トリポリリン酸カリウム、トリメタリン酸ナトリウム、トリメタリン酸カリウム、ウルトラリン酸ナトリウム、ウルトラリン酸カリウム、テトラメタリン酸ナトリウム、テトラメタリン酸カリウム、イソテトラポリリン酸ナトリウム、イソテトラポリリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸カリウム、次亜リン酸カルシウム、リン酸カルシウム、更には、その他の金属とリン酸から生成するリン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸鉄などのリン酸塩等のリン酸化合物が挙げられる。

【0060】更に、上記リン酸カルシウムとしては、トリカルシウムフォスフェート (第三リン酸カルシウ

10

20

30

40

50

ム)、ダイカルシウムフォスフェート(第二リン酸カルシウム)、モノカルシウムフォスフェート(第一リン酸カルシウム)、オクタカルシウムフォスフェート、テトラカルシウムフォスフェート等の一般的なリン酸カルシウムが挙げられるが、それだけにとどまらず、ハイドロキシアパタイトに代表されるアパタイト構造のものであってもよく、また天然に産するリン酸化合物であるリン鉱石であってもよい。

【0061】上記のリン酸類等のなかで、好ましくは、縮合リン酸を含むリン酸類であり、さらに好ましくは正リン酸である。また、上記リン酸類やリン酸化合物は、一種又は二種以上を併用することも可能である。なお、リン酸カルシウム等のリン酸塩を使用する場合、実質的にフッ素化合物含有液体のpHを低下させることが困難な場合は、硫酸や塩酸等の酸と共に使用すればよい。

【0062】リン酸類等の添加量は、その種類によっても異なりうるが、所定のpHになるように添加すればよく、通常処理液体に対して0.001~10質量%、好ましくは0.01~5質量%、さらに好ましくは0.1~1.5質量%である。

【0063】本発明においては、当該フッ素化合物含有液体に、リン酸類等を添加することにより、当該フッ素化合物含有液体のpHを低下させることが好ましく、さらに好ましくは、当該フッ素化合物含有液体にまずカルシウム化合物を添加した後に、リン酸類等の添加を行い、そのpHを低下させることが望ましい。なお、場合によっては両者は同時に添加することも可能である。

【0064】本発明においてより好ましい操作は、まずフッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加して当該液体のpHをアルカリ性とし、これにリン酸類等を添加・導入して、そのpHを再び低下させることである。かかる操作を行うことにより、当該液中でフッ素化合物、リン酸類等及びカルシウム化合物が反応し、溶解度が極めて低いフッ素/リン酸/カルシウムからなる難溶性化合物の沈殿を形成することができると考えられる。

【0065】ここで添加するカルシウム化合物とリン酸類等の形態としては、固体、液体のいずれでもよく、固体を液体に分散させたスラリー状で添加することも可能である。

【0066】一方、フッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加して得られる溶液のpHが、中性、又は、酸性であるときは、まず(当該カルシウム化合物の添加前、又は添加後に)、アルカリ性化合物を添加することにより、当該溶液のpHをアルカリ性とした後、リン酸類等の添加を行うことが望ましい。

【0067】かかるアルカリ性化合物としては、水中で水酸基を遊離し、水中の水酸化イオン濃度を増加させる化合物、または、水中の水素イオンを消費する化合物であればとくに限定するものではなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の水

酸化物、更に、アンモニア、アミン、四級アンモニウム塩やアルカリ塩等、水中でアルカリ性を示す化合物が例示される。

【0068】アルカリ性化合物を添加する場合、気体、固体、液体、スラリーのいずれの形態で添加してもよい。なお、アルカリ性化合物がアンモニアガスのような気体状のものである場合、フッ素化合物含有液体中に挿入されたノズルや多孔板を通じて直接、当該気体を導入することもできる。

【0069】なお、本発明の最も好ましい態様の一つは、フッ素化合物含有液体に、(i)カルシウム化合物を添加して得られる当該液体のpHを8以上、さらには8.5以上とするか、又は、カルシウム化合物とアルカリ性化合物を添加して調整した当該液体のpHを8以上、さらには8.5以上とするものであり、かつ、(ii)このようにしてpHを8以上、さらには8.5以上と上昇させた液体に、リン酸類等を添加することにより下げた液体のpHを6以上、好ましくは7以上とするものである。

【0070】(カルシウム/リン含有化合物の固体粒子)本発明においては、すでに述べたように、フッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加して当該液体のpHをアルカリ性とし、これにリン酸類等を添加・導入してそのpHを再び低下させることにより、溶解度が極めて低いフッ素/リン酸/カルシウムからなる難溶性化合物の沈殿を形成することができると考えられるが、このフッ素化合物含有液体に、カルシウム化合物を添加し、さらに当該液体に、リン酸類等を添加する工程において、さらに当該フッ素化合物含有液体にカルシウムとリンを含有する化合物(以下、「カルシウム/リン含有化合物」と表記することがある。)の固体粒子を添加し、かかる固体粒子の存在下に、この工程を実施することも好ましい。

【0071】このようなカルシウム/リン含有化合物粒子が存在することにより、当該粒子が一種の種晶となって、当該難溶性化合物の結晶生成及び成長が促進され、より短時間で確実に当該難溶性化合物の沈殿形成が完了すると考えられる。

【0072】かかるカルシウム/リン含有化合物としては、フッ素化合物含有液体中で実質的に溶解しないものであれば特に限定するものではないが、リン酸カルシウムが好ましく、例えば、トリカルシウムフォスフェート、ダイカルシウムフォスフェート、オクタカルシウムフォスフェート、テトラカルシウムフォスフェート等の一般的なリン酸カルシウムが挙げられるが、それだけにとどまらず、ハイドロキシアパタイト[Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH]やフルオロアパタイト[Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F]に代表されるアパタイト構造のものであってもよく、また天然に産するリン酸化合物であるリン鉱石であってもよい。もっとも好ましくは、トリカルシウムフォスフェー



ト、ハイドロキシアパタイト及びフルオロアパタイトである。

【0073】本発明においては、好ましくは、処理後の液中の沈殿生成物を含む不溶物を、固液分離する工程をさらに含むものである。当該固液分離は、濾過、遠心分離、遠心沈降、沈殿濃縮等の通常の固液分離操作により行われ、濾液は、フッ素含有量が少なくとも0.8ppm以下に低下せしめられているので、なんらの希釈操作を行うことなく、そのまま排水として排出することが可能である。

【0074】そして、ここで固液分離された沈殿生成物を含む不溶物は、少なくともカルシウムとリンを含有する化合物であり、このカルシウムとリンを含む不溶物は、上記カルシウム／リン含有化合物の固体粒子として、再度使用することが可能である。

【0075】本発明を実施するための装置としては、フッ素化合物含有液体を収容し、これにカルシウム化合物及びリン酸類等を添加し、さらに好ましくは、カルシウム／リン含有化合物固体粒子を加えて、これらを当該フッ素含有液体中で、固体粒子を浮遊状態に保持しながら混合せしめて、接触・反応させるものが好ましく、通常、好ましくは攪拌手段を備えた槽型の容器が使用される。

【0076】本発明における上記操作は、特に加熱は必要なく、室温で行うことができ、また、処理時間は、通常0.05～2時間、好ましくは0.5～1時間程度である。特に、カルシウム／リン含有化合物の固体粒子を添加してその存在下に当該操作を行う場合は、0.05～0.8時間、好ましくは0.05～0.6時間、さらに好ましくは0.05～0.5時間程度で充分である。

【0077】本発明によれば、フッ素化合物含有液体を、少なくともフッ素濃度0.8ppm以下まで、好ましくは0.1ppm程度まで容易に低下せしめることが可能である。このように著しく液中のフッ素濃度を低減できる理由としては、現在のところその詳細は不明であるが、一応次のように考えられる。すなわち、

【0078】フッ素化合物含有液体にカルシウム化合物を添加する際に、さらにリン酸類等を系に添加・導入して反応せしめることにより、そして好ましくはカルシウム化合物によりpHをアルカリ性とし、これをさらにリン酸類等の添加によって低下させることにより、当該カルシウムとリン化合物からなるカルシウムとリン化合物の結晶が形成される際に、その結晶が安定的又は準安定的に存在する領域と、不安定的に存在する領域がpHにより異なるため、例えば一旦形成された当該結晶がpHの変化により、より安定的な結晶状態に組み換えられる。そして、当該変換過程における結晶中に、処理液中のフッ素化合物がさらに取り込まれて、例えばフルオロアパタイトのごとき極めて溶解度の低い難溶性化合物の結晶が形成されることが考えられる。

【0079】なお、当該カルシウムとリン化合物の結晶に対し、フッ素化合物が物理的に吸着されて取り込まれるメカニズムが存在するためだとも考えられる。

【0080】また、さらに本発明の好ましい態様として、カルシウムとリン化合物の結晶が形成される領域に、すでに述べたカルシウム／リン含有化合物の固体粒子が存在せしめた場合は、当該粒子が種晶となり、上記難溶性化合物の結晶生成及び成長が促進され、より短時間で確実に当該難溶性化合物の沈殿形成が完了すると考えられる。

【0081】なお、本発明によれば、フッ素化合物含有液体が始めからリン酸類及び／又はリン酸化合物を含むものである場合にも、適用することができる。この場合、さらにリン酸類等を添加して下げた液体のpHを7以上とする操作を行うことにより、当該液中のフッ素濃度と共にリン濃度を下げることができる。このように、リン酸類等を添加してpH7以上にした場合、リン濃度が同時に低減される理由は、上記説明したのと類似したメカニズムにより、リン酸類及び／又はリン酸化合物が、カルシウムとリンにより生成される極めて溶解度の低い化合物の結晶の生成原料として、取り込まれることにより、リンが同時に低減するためと考えられる。

【0082】(リン酸カルシウム粒子との接触) 以上のごとく、本発明においては、カルシウム／リン含有化合物粒子の存在下に、カルシウム化合物、フッ素化合物、リン酸類等を処理液体中で接触させる操作を行うことにより、より短時間で確実に、当該フッ素化合物を含む難溶性化合物の沈殿形成が行われるものであるが、この技術思想をさらに発展させ、フッ素化合物含有液体を、リン酸類等の存在下に、リン酸カルシウム粒子と接触させることにより、当該フッ素化合物と当該リン酸類等を当該リン酸カルシウム粒子内に取り込ませ、フッ素化合物(及びリン酸類等)を処理することも可能である。

【0083】すなわち、本発明によれば、また、フッ素化合物含有液体中の当該フッ素化合物を減少させるフッ素化合物含有液体の処理方法において、

【0084】当該フッ素化合物含有液体にリン酸類等を添加する工程、及び当該リン酸類等が添加された前記液体をリン酸カルシウム粒子と接触させる工程を含むフッ素化合物含有液体の高度処理方法が提供される。

【0085】ここで使用するリン酸カルシウムとしては、すでに述べたように、フッ素化合物含有液体中で実質的に溶解しないものが好ましく、トリカルシウムフォスフェート、ダイカルシウムフォスフェート、オクタカルシウムフォスフェート、テトラカルシウムフォスフェート等の一般的なリン酸カルシウムが挙げられる。より好ましくは、ハイドロキシアパタイトやフルオロアパタイトに代表されるアパタイト構造のものである。

【0086】なお、リン酸カルシウムの(Ca)と(P)のモル比(Ca/P)は、処理液体中のフッ素化

合物の濃度や添加したリン酸類等の濃度によって変化するが、通常1.2～2.3程度であることが好ましい。また、当該フッ素化合物含有液体は、pH4以上、好ましくは6以上に調整することが望ましい。

【0087】また、実用的な処理速度を得るためには、リン酸カルシウム粒子は、その比表面積が、少なくとも10 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )以上、好ましくは、30 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )以上、さらに好ましくは50 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )以上である。比表面積が10 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )未満になると、処理液体との接触面積が小さくなり、後記するように、リン酸カルシウムが一旦溶解する際に、溶解速度が遅くなるためか、処理時間が長くなる。

【0088】本発明の好ましい態様は、このようなリン酸カルシウム粒子を充填した充填塔を準備し、これに、リン酸類等が添加されたフッ素化合物含有液体を通液・接触せしめることである。なお、リン酸類等の添加量は、すでに述べた量に準じて決定することができる。

【0089】リン酸カルシウム粒子の粒径は、特に限定するものではないが、充填層を形成する場合は、例えば200～5000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは500～2000  $\mu\text{m}$ 程度の粉末又は顆粒であることが好ましい。また、シリカ、アルミナ等の、触媒の担体として使用されている化合物に担持させたり、樹脂等にコーティングして使用することもできる。

【0090】かくしてリン酸カルシウム粒子を充填した充填塔への、フッ素化合物含有液体の通液の方向としては、下降流でもよいし、上昇流でもよい。

【0091】また、通液速度は、充填塔の高さ、充填粒子の粒径、処理液の濃度、処理液の温度等により変わらうが、通常、空間速度(SV)として、0.1～50  $\text{hr}^{-1}$ 、好ましくは、0.5～25  $\text{hr}^{-1}$ の範囲で調整できる。更に、通液の方法は、連続的に行ってもよいし、間欠的に行うこともできる。

【0092】なお、上記のような充填塔に代えて、リン酸カルシウム粒子を充填し、処理液を通過させる濾過槽などの装置を用いても、同様の処理を行うことができる。

【0093】本発明は、また、好ましくは、攪拌手段を備えた容器中で、リン酸カルシウム粒子を、リン酸類等が添加されたフッ素化合物含有液体に添加して接触せしめることにより実施することも可能である。

【0094】上記の如き処理を行う場合のフッ素化合物含有液体は、基本的にリン酸類等を予め添加してあるものである。かくして、フッ素化合物とリン酸類等を共に含有する状態でリン酸カルシウム粒子と接触せしめることにより、すでに述べたメカニズムと類似のメカニズムにより、当該リン酸カルシウム粒子が液中で一旦溶解し、より安定な結晶へと変換するか再結晶する際、処理

液体中のフッ素化合物とリン化合物を共に取り込むため、極めて低濃度までフッ素化合物濃度を処理できるのであると推定される。

【0095】特に、カルシウム(Ca)とリン(P)のモル比が1.2～2.3のリン酸カルシウムを用いた場合は、当該再結晶等による生成物が極めて溶解度の低いフルオロアパタイト等のアパタイト構造を含む化合物となるため、より好ましいと推定される。なお、本発明の処理の対象とするフッ素化合物含有液体にすでにリン酸類等が含有されている場合は、その含有量を考慮してリン酸類等を添加すればよいし、充分な量がすでに含有されている場合は、リン酸類等を添加する工程を省略し、最初からリン酸カルシウム粒子と処理液を接触させる工程を行えばよい。

【0096】また、リン酸カルシウム粒子としてハイドロキシアパタイトを用いた場合、フッ素化合物含有液体中のフッ素量と、当該ハイドロキシアパタイト中の水酸基の量が丁度交換可能な量(当量)程度であれば、当該液体中には必ずしもリン酸類等が存在する必要はない。

【0097】なお、このようにしてリン酸カルシウム粒子を使用する場合、排水処理の条件や当該リン酸カルシウムの物性等を調整することにより、フッ素化合物のみでなく、鉛、亜鉛、カドミウム等の重金属化合物、更には、As化合物やホウ素化合物等の規制物質をも効率的に除去できる。

【0098】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、例中の「%」は特に断らない限り「質量%」を表す。

【0099】(1) 以下の実施例、比較例においてフッ素化合物含有液体の処理前後におけるフッ素、リンの分析は、以下の方法を用いた。

【0100】

F: JIS K0102 記載のイオン電極法

P: JIS K0102 記載のモリブデン青(アスコルビン酸還元)吸光度法

【0101】(2) また、リン酸カルシウムの組成分析は、以下に示す方法により行った。なお、その比表面積は、BET測定装置を用いて行った。

【0102】Ca: 食品添加物公定書のリン酸三カルシウムの定量法

P: バナドモリブデン酸アンモニウム比色法

【0103】[I] まず、フッ素化合物含有液体として、表1に示した組成の試験水A、Bを使用する実験を行った。

【0104】

【表1】

17				18			
試験水	F (mg/L)	P (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	As (mg/L)	pH
A	50	50	5	1	400	1	4
B	40000	15	—	—	—	—	0.1

【0105】〔実施例1〕試験水A1000gに、カルシウム化合物として水酸化カルシウム粉末を添加してそのpHを12に調整した。これをよく攪拌した後、当該フッ素化合物含有液体にリン酸類等として75%リン酸を加えてpHを8.5まで低下させ、さらに1時間攪拌した。生成した沈殿を濾過し、液中の残存FとPを分析した。結果を表2に示す。

【0106】〔実施例2〕試験水A1000gに、カルシウム化合物として炭酸カルシウム粉末10gを加えよく攪拌して溶解した後、水酸化ナトリウムを加えpHを12に調整した。当該フッ素化合物含有液体にリン酸類等として75%リン酸を加えてpHを8.5まで低下させ、さらに1時間攪拌した。生成した沈殿を濾過し、液\*

\*中の残存FとPを分析した。結果を表2に示す。

【0107】〔実施例3～5〕表2に記載のカルシウム化合物及びリン酸類等を使用して実施例1と同様な処理を行った。結果を表2に示す。

10 【0108】〔実施例6〕試験水B1000gに、カルシウム化合物として20%水酸化カルシウムスラリーを添加しpHを12に調整した。よく攪拌した後、リン酸類等として75%リン酸を加えpHを8.5まで低下させ、さらに1時間攪拌した。生成した沈殿を濾過し、液中の残存FとPを分析した。結果を表2に示す。

【0109】

【表2】

	フッ素化合物含有液体	カルシウム化合物	アルカリ	調整pH	リン酸類等	調整pH	分析値 (mg/L)	
							F	P
実施例1	A	水酸化カルシウム		12	リン酸	8.5	0.1>	0.1
実施例2	A	炭酸カルシウム	水酸化ナトリウム	12	リン酸	8.5	0.2	0.8
実施例3	A	酸化カルシウム		12	酸性ピロリン酸ナトリウム	9.5	0.3	0.1
実施例4	A	塩化カルシウム	水酸化カリウム	12	リン酸	6.0	0.1>	5.0
実施例5	A	水酸化カルシウム		8	リン酸	7.0	0.8	0.1
実施例6	B	水酸化カルシウム		12	リン酸	8.5	0.1>	0.1

【0110】〔比較例1〕試験水A1000gに、カルシウム化合物として水酸化カルシウム粉末を添加してそのpHを表3に記載したように4から12まで上昇させた。各pHでそれぞれ1時間攪拌し、沈殿物を濾過後、※

※残存する液中のF濃度を測定した結果を表3に示した。

【0111】

【表3】

pH	4	6.5	8	10	12
F(mg/L)	50	30	28	25	7

【0112】〔比較例2〕試験水B1000gに、カル 50 シウム化合物として水酸化カルシウムを添加し、そのp

Hを表4に示したようにpH0.1から12まで上昇させた。各pHでそれぞれ1時間攪拌し、沈殿物を濾過後、残存する濾液中のF濃度を測定した結果を表4に示\*

\*した。

【0113】

【表4】

pH	0.1	6.5	12
F(mg/L)	40000	15000	120

【0114】〔参考例1〕比較例1と同様に、試験水Aにカルシウム化合物として水酸化カルシウムを添加してpHを12とし、生成した沈殿物を濾過分離し濾液を得た。その濾液に塩酸を添加しpH12~3とした後、吸着材としてセリウム水酸化物を添加して混合し、各pH※

※において、1時間攪拌後の液中のF濃度を測定した結果を表5に示した。

【0115】

【表5】

pH	12	9	6	3
F(mg/L)	7.0	6.5	4.5	0.5

【0116】表5に示したように、セリウム水酸化物による吸着を行った場合は、pH3まで下げれば、一応、液中のフッ素濃度を0.5(mg/L)まで低下させることができる。しかしながら、得られた処理水は、ずっと酸性になっているので、これを排出するためには、再び、中和する必要がある。

【0117】〔実施例7〕試験水A1000gに、カルシウム化合物として水酸化カルシウム粉末を添加してpHを12に上昇させた。この液にカルシウムとリンを含有する化合物の固体粒子として第三リン酸カルシウム10gを添加し、よく攪拌した後、リン酸類等として75%リン酸を加えpHを8.5に低下させ、0.25時間攪拌した。これを濾過し、液中のFとPを分析した。結果を表6に示す。

【0118】〔実施例8〕試験水A1000gに、カルシウム化合物として炭酸カルシウム粉末10gを添加してよく攪拌した後、水酸化ナトリウムを加えpHを12に上昇させた。更に、カルシウムとリンを含有する化合物の固体粒子として10gの第三リン酸カルシウムを加えながら、リン酸類等として75%リン酸を加えpHを8.5に低下させ、0.5時間攪拌した。これを濾過し液中のFとPを分析した。結果を表6に示す。なお、第三リン酸カルシウムの固体粒子を添加しないで同様の処理を行った場合は、同じ結果を得るのに、より長い0.8時間を要した。

【0119】〔実施例9〕試験水A1000gに、カルシウム化合物として酸化カルシウム粉末を添加し、pHを12に上昇させた。更に、カルシウムとリンを含有する化合物の固体粒子として10gのフルオロアパタイトを加えながら、リン酸類等として酸性ピロリン酸ナトリウムを加えpHを9.5に低下させ、0.5時間攪拌した。これを濾過し液中のFとPを分析した。結果を表6

に示す。なお、フルオロアパタイトの固体粒子を添加しないで同様の処理を行った場合は、同じ結果を得るのに、より長い0.8時間を要した。

【0120】〔実施例10〕試験水A1000gに、カルシウム化合物として30%塩化カルシウム水溶液10gを加えた後、水酸化カリウムでpHを12とした。更に、カルシウムとリンを含有する化合物の固体粒子として15gのリン鉱石を加えた後、リン酸類等としてリン酸を加えpHを6.0に低下させ、0.75時間攪拌した。これを濾過し、液中のFとPを分析した。結果を表6に示す。

【0121】〔実施例11〕試験水A1000gに、カルシウムとリンを含有する化合物の固体粒子として第三リン酸カルシウム10gを加え、よく攪拌した後、カルシウム化合物として水酸化カルシウムを加え、pHを8に上昇させた。次にリン酸類等としてリン酸を加えpHを7に低下させ、0.25時間攪拌した。これを濾過し、液中のFとPを分析した。結果を表6に示す。

【0122】〔実施例12〕試験水B1000gに、カルシウム化合物として20%水酸化カルシウムスラリーを添加し、pHを12にした。更に、カルシウムとリンを含有する化合物の固体粒子として第三リン酸カルシウム10gを添加した後、リン酸類等として75%リン酸を加えpHを8.5とし、0.5時間攪拌した。これを濾過し液中のFとPを分析した。結果を表6に示す。なお第三リン酸カルシウム固体粒子を添加しなかった場合は、同様の結果を得るのに0.8時間を要した。

【0123】〔実施例13〕実施例7における濾過で得られた沈殿生成物(ケーキ)10gを、実施例7の第三リン酸カルシウム固体粒子の代わりとして用い、実施例7と同様の操作を再度行った。得られた濾液中のFとPを分析した。結果を表6に示す。

【0124】〔実施例14〕実施例7の濾過で得られた沈殿生成物（ケーキ）10gを、実施例7の第三リン酸カルシウム固体粒子の代わりとして用い、実施例7と同様の操作を行った。更に、同様の操作を4回繰り返し、得られた液中のFとPを分析した。結果を表6に示す。

【0125】〔実施例15〕試験水A1000gに、カルシウム化合物として水酸化カルシウム粉末を添加してpHを12にした。よく攪拌した後、リン酸類等として\*

\*75%リン酸を加えpHを8.5とし、1時間攪拌した。これを濾過し、得られた沈殿生成物（ケーキ）10gを、実施例7の第三リン酸カルシウム固体粒子の代わりとして用い、実施例1と同様の操作を再度行った。得られた濾液中のFとPを分析した。結果を表6に示す。

【0126】

【表6】

	フッ素化合物含有液体	カルシウムとリンを含有する化合物の粒子	添加時期	攪拌時間 (hr)	カルシウム化合物	アルカリ	調整pH	リン酸等	調整pH	分析値 (mg/L)	
										F	P
実施例7	A	第三リン酸カルシウム	カルシウム化合物添加後	0.25	水酸化カルシウム	—	12	リン酸	8.5	0.1>	0.1
実施例8	A	第三リン酸カルシウム	リン酸類添加と同時	0.5	炭酸カルシウム	水酸化ナトリウム	12	リン酸	8.5	0.1>	0.5
実施例9	A	フルオロアパタイト	カルシウム化合物添加後	0.5	酸化カルシウム	—	12	酸性ピロリン酸ナトリウム	9.5	0.2	0.1
実施例10	A	リン鉱石	カルシウム化合物添加後	0.75	塩化カルシウム	水酸化カリウム	12	リン酸	6.0	0.3	7.0
実施例11	A	第三リン酸カルシウム	カルシウム化合物添加前	0.25	水酸化カルシウム	—	8	リン酸	7.0	0.1>	0.1
実施例12	B	第三リン酸カルシウム	カルシウム化合物添加後	0.5	水酸化カルシウム	—	12	リン酸	8.5	0.1>	0.1
実施例13	A	実施例7で得られたケーキ	カルシウム化合物添加後	0.25	水酸化カルシウム	—	12	リン酸	8.5	0.1>	0.1
実施例14	A	実施例7の操作を5回行って得られたケーキ	カルシウム化合物添加後	0.25	水酸化カルシウム	—	12	リン酸	8.5	0.1>	0.1
実施例15	A	実施例1で得られたケーキ	カルシウム化合物添加後	0.25	水酸化カルシウム	—	12	リン酸	8.5	0.1>	0.1

【0127】実施例7～12に示すごとく、カルシウムとリンを含有する化合物の固体粒子を添加することにより、沈殿生成（難溶性化合物生成）はより短時間で終了することが示される。

【0128】また、実施例13～15に示すごとく、実施例7で生成された難溶性化合物の沈殿を、カルシウムとリンを含有する化合物固体粒子として、試験水Aに添加した実験において、液中のフッ素濃度は、第三リン酸カルシウム固体粒子を添加した場合と同じく短時間で同

様に0.1 (mg/L) 以下となることが示された。この操作を繰り返して行った実験では繰り返し回数により、フッ素除去能力に差がないことから、この化合物は、この処理におけるカルシウムとリンを含有する化合物の固体粒子として再利用できることも確認された。

【0129】〔11〕次に、フッ素化合物含有液体として、表7に示す組成の試験水A、Bを使用する実験を行った。

【0130】

【表7】

試験水	F (mg/L)	P (mg/L)	pH
A	50	30	6
B	10000	20	6

【0131】また、リン酸カルシウム粒子としては、下関三井化学社製の第三リン酸カルシウムと、新たに合成したリン酸カルシウムを使用した。

【0132】合成リン酸カルシウムは、攪拌機を備えた反応容器中に、75%リン酸と20%水酸化カルシウムスラリーを攪拌しながら、1時間かけて同時フィード \*

\*し、その後、濾過、乾燥、粉碎することにより合成した。ここで、カルシウムとリンの組成比は、フィード量を変えて調整し、また、比表面積は、乾燥、粉碎条件を変えることで調整した。得られたリン酸カルシウムの組成を表8に示す。

【0133】表8において、aは下関三井化学社製の第三リン酸カルシウムであり、b～cは、カルシウムとリンの組成比を変えて合成したリン酸カルシウムである。

aはXRDチャートと化学分析よりハイドロキシアパタイトからなるものであり、b～cは、ハイドロキシアパタイトがかなり含有されていることを確認した。

【0134】

【表8】

リン酸カルシウム	Ca/P (モル比)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
a	1.7	60
b	1.7	10
c	1.2	20
d	2.3	70

【0135】【実施例16】充填塔に、a粉末（下関三井化学社製の第三リン酸カルシウム）100gを充填し、当該充填塔に、試験水A1000gを、空間速度5hr<sup>-1</sup>で上から通液した。得られた液中のFとPを分析した。結果を表9に示す。

【0136】【実施例17】攪拌機を備えた反応容器に、試験水A1000gを収容し、これに、第三リン酸カルシウム粉末（b）100gを投入し、1時間攪拌した。内容物を濾過し、濾液中のFとPを分析した。結果を表9に示す。

※【0137】【実施例18～20】表9に記載の試験水とリン酸カルシウムを用い、実施例16と同様の処理を行い、液中のFとPを分析した。結果を表9に示す。

【0138】【比較例3】リン酸カルシウムの代わりに炭酸カルシウムを用いて、実施例16と同様の操作を行った。得られた液中のFとPを分析した。結果を表9に示す。

【0139】

【表9】

	試験水	リン酸カルシウム等	濾過後の濾液の分析値 (mg/L)	
			F	P
実施例16	A	a	0.1>	0.2
実施例17	A	b	0.3	0.2
実施例18	A	c	0.1>	0.5
実施例19	A	d	0.1>	0.1
実施例20	B	a	0.1>	0.1
比較例3	A	炭酸カルシウム	20	0.1

【0140】【比較例4】試験水A1000gに、カルシウム化合物として水酸化カルシウム粉末を添加してpHを表10に示したように上昇させていき、各pHでそれぞれ1時間攪拌し、沈殿物を濾過後、その濾液のFと

Pを分析した結果を表10に示した。

【0141】

【表10】

25	pH	6.0	6.5	8	10	12
	F(mg/L)	30	30	28	25	7
	P(mg/L)	30	5	0.4	0.1	0.1

【0142】〔比較例5〕試験水B1000gに、カルシウム化合物として水酸化カルシウムを10g添加してpHを表11のように上昇させていき、各pHでそれぞれ1時間攪拌し、沈殿物を濾過後、その濾液のFとP濃\*

\*度を分析した結果を表11に示した。

【0143】

【表11】

pH	6	6.5	12
F(mg/L)	10000	9500	120
P(mg/L)	20	5	0.1

【0144】〔参考例2〕試験水A1000gを、セリウム水酸化物10gと混合し、1時間攪拌後、その濾液のFとPを分析した結果を表12に示した。

※を得た。その濾液に塩酸を添加しpH3とした後、セリウム水酸化物10gと混合し、1時間攪拌後の濾液のFとPを分析した。結果を表12に示した。

【0145】〔参考例3〕比較例4と同様に、試験水A1000gに、カルシウム化合物として水酸化カルシウムを添加しpHを12とし、沈殿物を濾過分離して濾液※20

【0146】

【表12】

	濾過後の濾液の分析値 (mg/L)	
	F	P
参考例2	30	20
参考例3	0.5	0.1

【0147】表12に示したように、セリウム水酸化物による吸着では、排水を、直接処理した場合、リン化合物の阻害効果のため、効果が殆ど認められないことがわかる。

★り、またアルカリでさらにpHを中和しなければならない。

【0148】一方、凝集沈殿法によりリン化合物を除去した後、塩酸を添加し、pH3で処理したものは、一応の効果が認められたが、きわめて煩雑な操作が必要であ★

【0149】〔III〕さらに、試験する排水の組成を変えて、実験を行った。用いた排水の組成を表13に示す。

【0150】

【表13】

排水名	排水が発生する産業分野	排水の分析値 (mg/L)		
		F	P	pH
A	電子、電気産業	17100	35000	3.0
B	発電所	18000	0.8	2.0
C	金属表面処理業	10200	18000	0.8
D	リン化合物製造業	580	186	6.9
E	フッ素化合物製造業	160000	3.0	0.8
F	環境事業	15.2	10.1	6.8
G	土木建設業	8.6	0.2	6.8
H	鉱業	360	530	6.2
I	医療業	4.6	36.7	6.8
J	農林水産業	3.8	18.7	6.8

【0151】〔実施例21〕排水A1000gに、カルシウム化合物として水酸化カルシウム粉末を用いpH

を12にした。よく攪拌した後、75%リン酸を加えpHを7.0とし、1時間攪拌した。これを濾過し液中のFとPの濃度を分析した。結果を表14に示す。

【0152】〔実施例22～30〕排水の種類と、添加するリン酸類等として、表14に示したものを使用する以外は、実施例21と同様の操作を行った。結果を表14に示す。

【0153】〔比較例6〕リン酸の代わりに硫酸を用い\*

	排水名	添加したリン酸類等 (又は他の酸)	処理後の排水分析値 (mg/L)	
			F	P
実施例21	A	リン酸	0.5	0.1
実施例22	B	リン酸	0.7	0.1
実施例23	C	リン酸一ナトリウム	0.6	0.1
実施例24	D	リン酸	0.5	0.8
実施例25	E	酸性ピロリン酸ナトリウム	0.8	0.1
実施例26	F	リン酸	0.5	0.2
実施例27	G	リン酸	0.1>	0.1
実施例28	H	リン酸一カリウム	0.8	0.1
実施例29	I	リン酸	0.1>	0.1
実施例30	J	リン酸	0.1>	0.1
比較例6	A	硫酸	50	10
比較例7	A	塩酸	16000	32000

【0156】〔比較例8〕排水A1000gに、カルシウム化合物として水酸化カルシウム粉末を添加してpHを表15に示すように上昇させていき、各pHでそれぞれ1時間攪拌し、沈殿物を濾過後、その濾液のFとPの※

\*た以外は、実施例21と同様の操作を行なった。結果を表14に示す。

【0154】〔比較例7〕リン酸の代わりに塩酸を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表14に示す。

【0155】

【表14】

※濃度を測定した。結果を表15に示す。

【0157】

【表15】

pH		4.0	6.5	8.0	10.0	12.0
分析値 (mg/L)	F	2000	1200	400	180	100
	P	3000	5.0	2.0	0.8	0.1

【0158】〔参考例4〕上記比較例と同様にして、排水Aにカルシウム化合物として水酸化カルシウム粉末を添加して、pHを12とし、沈殿物を濾過分離後、濾液を得た。その濾液に塩酸を添加しpHを3とした後、セ★

★リウム水酸化物50gと混合して1時間攪拌後のFとPを測定した。結果を表16に示す。

【0159】

【表16】

pH		12	9	6	3
分析値 (mg/L)	F	7.0	6.5	4.5	0.5
	P	0.1	0.1	0.1	0.1

【0160】表16に示したように、セリウム水酸化物による吸着では、pH3まで下げれば、一応液中のフッ素濃度を0.5[mg/L]まで低下させることができる。しかしながら、得られた処理水を排出するためには、再び、中和する必要がある。

【0161】また、P濃度は、いずれも0.1[mg/L]となっているが、これは表16の処理をする前に、排水のpHを12まで上げてリンを不溶化、除去したためである。すでに述べたように、セリウム水酸化物を用

いる方法では、このようにして予めリンを除去しないと、F濃度をこのように0.5[mg/L]まで下げることができない。

【0162】

【発明の効果】本発明の処理方法によれば、希土類の水酸化物による吸着法などと比較して、はるかに容易・簡便に実施可能なフッ素の除去方法でありながら、従来にない低濃度まで、すなわち、排水中のフッ素の濃度そのものを、これを希釈することなく、直接環境基準である



0.8 (mg/L) (0.8 ppm) 以下にしうる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 芳野 正

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 下  
関三井化学株式会社内

(72)発明者 高橋 幸男

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 下  
関三井化学株式会社内

(72)発明者 岡田 勝義

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 下  
関三井化学株式会社内

(72)発明者 初田 登

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 下  
関三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4D015 BA19 BB09 CA20 DA02 DA23

DA24 DA25 DA39 EA02 EA12

EA14 EA32

4D038 AA08 AB41 AB52 AB85 BA02

BB13